

Fuel cell has electrical conductors of the same polarity provided inside and outside of the hollow fibers and connected to each other forming an anode and a cathode of the cell

Publication number: DE19951687

Publication date: 2001-05-10

Inventor: ZIEGLER MAIK (DE); KAUFFMANN AXEL (DE);
EYERER PETER (DE); ELSNER PETER (DE)

Applicant: FRAUNHOFER GES FORSCHUNG (DE)

Classification:

- international: *H01M8/10; H01M8/24; H01M4/92; H01M8/10;
H01M8/24; H01M4/90; (IPC1-7): H01M8/02; H01M8/10*

- european: H01M8/10B; H01M8/24B2

Application number: DE19991051687 19991027

Priority number(s): DE19991051687 19991027

Report a data error here

Abstract of DE19951687

Fuel cell has several reaction chambers separated by a polymer electrolyte membrane with electrical conductors (11a, 11b) arranged in the chambers. The cell is formed from a bundle of hollow fibers (10), especially capillary hollow fibers. The electrical conductors of the same polarity are provided inside and outside of the hollow fibers and are connected to each other forming an anode and a cathode of the cell. The hollow fibers are preferably coated on both sides with an adsorptive catalyst material, preferably platinum or a platinum alloy with ruthenium, tin and nickel.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide



①9 **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 199 51 687 A 1**

⑤1 Int. Cl.⁷:
H 01 M 8/02
H 01 M 8/10

⑦1 Aktenzeichen: 199 51 687.1
⑦2 Anmeldetag: 27. 10. 1999
④3 Offenlegungstag: 10. 5. 2001

DE 199 51 687 A 1

⑦1 Anmelder:
Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der
angewandten Forschung e.V., 80636 München, DE

⑦4 Vertreter:
Lichti und Kollegen, 76227 Karlsruhe

⑦2 Erfinder:
Ziegler, Maik, Dipl.-Ing., 76327 Pfinztal, DE;
Kauffmann, Axel, Dipl.-Ing., 71263 Weil der Stadt,
DE; Eyerer, Peter, Prof. Dr.-Ing., 76228 Karlsruhe,
DE; Elsner, Peter, Dr.-Ing., 76327 Pfinztal, DE

⑤6 Entgegenhaltungen:
DE 198 60 056 A1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤4 Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzelle

⑤7 Es wird eine Brennstoffzelle mit mehreren, von einer Polymerelektrolytmembran getrennten Reaktionskammern vorgeschlagen, die von einem Bündel aus Membran-Hohlfasern, insbesondere Kapillar-Hohlfasern, gebildet ist, wobei innerhalb der Membran-Hohlfasern und außerhalb der Membran-Hohlfasern jeweils elektrische Leiter gleicher Polarität vorgesehen sind, die jeweils unter Bildung einer Kathode und einer Anode der Brennstoffzelle miteinander verbunden sind. Hierbei kann der Brennstoff, z. B. Wasserstoff oder Methanol, bzw. das entsprechende Oxidationsmittel, z. B. Sauerstoff, jeweils entweder innerhalb oder außerhalb der Hohlfasern der Brennstoffzelle geführt sein. Die Hohlfasern sind bevorzugt mit einem adsorptiven Katalysatormaterial beschichtet.

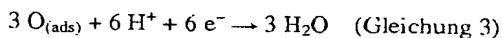
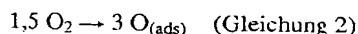
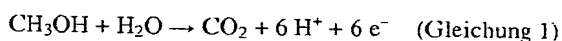
DE 199 51 687 A 1

Beschreibung

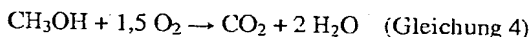
Die Erfindung betrifft eine Brennstoffzelle mit mehreren, von einer Polymerelektrolytmembran getrennten Reaktionskammern, in denen wechselweise elektrische Leiter unterschiedlicher Polarität angeordnet sind.

Brennstoffzellen dienen zur Erzeugung elektrischer Energie durch Direktumwandlung chemischer Energie aus Oxidationsprozessen. Sie bestehen in der Regel aus mehreren Einzelzellen, die über bipolare Platten zu einem Zellstapel (Stack) verbunden sind. Die Einzelzellen bestehen jeweils aus zwei durch eine für Ladungsträger des Brennstoffs permeable Membran getrennten Reaktionskammern mit jeweils einer Elektrode, wobei die Elektroden über die als Elektrolyt dienende Polymerelektrolytmembran in Verbindung stehen. Am bekanntesten sind Wasserstoff- und Methanol-Brennstoffzellen. Den beiden Kammern werden die zu oxidierende Substanz bzw. der Brennstoff und ein Oxidationsmittel in flüssiger oder gasförmiger Phase kontinuierlich zugeführt.

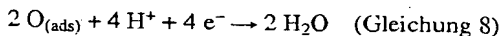
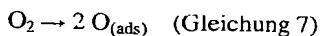
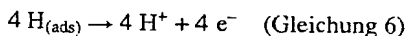
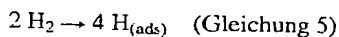
Bei der Direktmethanol-Brennstoffzelle werden als Brennstoff Methanol bzw. ein Methanol-Wasser-Gemisch und als Oxidationsmittel Sauerstoff, insbesondere Luftsauerstoff, verwendet, wobei an der Anode Methanol zu Kohlendioxid oxidiert (Gleichung 1) und an der Kathode molekularer Sauerstoff zunächst mittels eines auf die Kathode aufgetragenen Katalysators, z. B. Platin, adsorbiert (Gleichung 2) und anschließend zu Wasser reduziert wird (Gleichung 3).



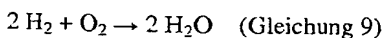
Hieraus resultiert die Gesamtreaktion:



Bei Verwendung von Wasserstoff als Brennstoff und Sauerstoff, insbesondere Luftsauerstoff, als Oxidationsmittel sind in der Regel beide Elektroden mit einem Katalysator beschichtet, so daß der Wasserstoff an der Anode (Gleichung 5) und der Sauerstoff an der Kathode (Gleichung 7) zunächst adsorbiert und daraufhin der Wasserstoff an der Anode zu Protonen oxidiert (Gleichung 6) und der Sauerstoff an der Kathode zu Wasser reduziert werden (Gleichung 8).



Hieraus resultiert die Gesamtreaktion:



Ferner sind Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzellen mit einem vorgeschalteten Reformier bekannt, der mit Methanol gespeist wird und dieses zu Kohlendioxid und dem eigentlich als Brennstoff verwendeten Wasserstoff umsetzt.

In jedem Fall werden die Protonen bzw. H_3O^+ -Ionen selektiv durch die Polymerelektrolytmembran transportiert und

dadurch ein Stromfluß aufrechterhalten. Als Membran werden in der Regel solche auf der Basis synthetischer Polymere, wie Polyimide, Polybenzimidazole oder dergleichen, insbesondere aber fluorierte oder perfluorierte Polysulfone, wie Polyether- oder Polyarylethersulfone, verwendet. Letztere bestehen aus einem Fluor-Kohlenstoff- oder Fluor-Kohlenwasserstoff-Polymergerüst, an dessen Sulfonsäure- bzw. Sulfonatgruppen die Protonen bzw. die H_3O^+ -Ionen reversibel angelagert werden, so daß sie leicht beweglich sind, um den Stromfluß in der Brennstoffzelle aufrechtzuerhalten. Derartige Membranen zeichnen sich durch eine hohe thermische (bis etwa 100°C) und mechanische Belastbarkeit (bis etwa 2 bar) sowie durch eine hohe Korrosionsbeständigkeit aus.

Da mit einer Einzelzelle nur elektrische Spannungen im Bereich von 1 V bis 1,2 V erreicht werden können, werden mehrere Einzelzellen zu einem sogenannten Brennstoffzellen-Stack aufgereiht. Diese Bauweise ist mit einem erheblichen Material- und somit Gewichts- und Kostenaufwand verbunden, da die Einzelzellen durch Halteplatten bzw. Separatoren voneinander getrennt sind, so daß nur eine verhältnismäßig geringe Membranoberfläche, die für den Protonentransport und folglich für die Gesamtleistung der Brennstoffzelle maßgeblich ist, erzielt wird.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine Brennstoffzelle auf einfache und kostengünstige Weise dahingehend weiterzubilden, daß sie eine höhere Leistungsdichte aufweist.

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe dadurch gelöst, daß die Brennstoffzelle von einem Bündel aus Membran-Hohlfasern, insbesondere Kapillar-Hohlfasern, gebildet ist, wobei innerhalb der Membran-Hohlfasern und außerhalb der Membran-Hohlfasern jeweils elektrische Leiter gleicher Polarität vorgesehen sind, die jeweils unter Bildung einer Kathode und einer Anode der Brennstoffzelle miteinander verbunden sind.

Hohlfaser- oder Kapillarrohrmodule mit in einem Bündel angeordneten Membran-Hohlfasern sind an sich aus der Membran-Trenntechnik bekannt und werden beispielsweise zur Meer- und Brackwasserentsalzung oder in der Medizintechnik (Dialyse) eingesetzt. Die Membranen sind röhrenartig gestaltet und in paralleler Anordnung in einem Gehäuse festgelegt. Bei der erfindungsgemäßen Brennstoffzelle bilden die einzelnen, mit elektrischen Leitern bestückten Membran-Hohlfasern die Einzelzellen, wobei die innerhalb und außerhalb der Hohlfasern angeordneten Leiter jeweils unter Bildung der Elektroden der Brennstoffzelle miteinander verbunden sind. Diese Ausgestaltung ermöglicht eine kompakte Bauweise der Brennstoffzelle und aufgrund der hohen Membranoberfläche eine hohe Leistungsdichte. Die Membranen bestehen wie auch bei herkömmlichen Brennstoffzellen insbesondere aus fluorierten oder perfluorierten Polysulfonen, wie Polyether- oder Polyarylethersulfonen. Der Fertigungsaufwand solcher als Hohlfasern ausgebildeten Membranen ist geringer als bei den in herkömmlichen, nach Art eines Stacks ausgebildeten Brennstoffzellen eingesetzten folienartigen Membranen.

Die sowohl innerhalb als auch außerhalb der Membran-Hohlfasern vorgesehenen elektrischen Leiter können beispielsweise von dünnen Folien oder Fäden aus einem leitfähigen Material, z. B. einem Metall, gebildet sein oder von in die Membran-Hohlfasern eingebrachten und/oder außerhalb der Membran-Hohlfasern angeordneten Füllstoffen aus einem leitfähigen Material, z. B. Graphit, gebildet sein. Im letztgenannten Fall ist der Füllstoff diffusionsoffen, um eine kontinuierliche Zufuhr des Brennstoffs bzw. des Oxidationsmittels zu gewährleisten. Der Füllstoff kann gleichzeitig eine Stützfunktion für die Membran-Hohlfasern überneh-

men, wobei die Hohlfasern alternativ oder zusätzlich selbstverständlich auch in an sich bekannter Weise durch Stütznetze oder ausgehärtete Harze in dem Gehäuse gehalten sein können.

Zur Adsorption des Oxidationsmittels, insbesondere Sauerstoff (Gleichungen 2 und 7), sind die Membran-Hohlfasern vorzugsweise zumindest auf der von dem Oxidationsmittel durchströmten Seite mit einem adsorptiven Katalysatormaterial beschichtet. Sofern vorzugsweise ein ebenfalls gasförmiger Brennstoff, wie Wasserstoff oder Methanol, eingesetzt wird, sind die Membran-Hohlfasern bevorzugt auch auf der Seite des Brennstoffs mit einem entsprechenden Katalysatormaterial beschichtet.

Als Katalysatormaterialien kommen vornehmlich Platin oder Platinlegierungen in Frage, wobei bevorzugt wenigstens ein Legierungselement aus der Gruppe Ruthenium, Zinn oder Nickel gewählt ist. Für die anodenseitige Beschichtung der Membran einer erfindungsgemäßen Direktmethanol-Brennstoffzelle hat sich beispielsweise eine Platin-Ruthenium-Zinn-Legierung oder eine Platin-Ruthenium-Nickel-Legierung als besonders vorteilhaft erwiesen.

Je nach Brennstoff kann der Durchmesser der Membran-Hohlfasern vorzugsweise zwischen 10 und 1000 μm , insbesondere zwischen 50 und 500 μm betragen.

Es kann entweder vorgesehen sein, daß der Brennstoff innerhalb der Hohlfasern und das Oxidationsmittel außerhalb der Hohlfasern, oder daß der Brennstoff außerhalb der Hohlfasern und das Oxidationsmittel innerhalb der Hohlfasern geführt ist.

Das außerhalb der Hohlfasern geführte Medium kann bezüglich des innerhalb geführten Mediums im Gleich-, im Gegen- oder auch im Querstrom geführt sein.

Nachfolgend ist die Erfindung anhand eines Ausführungsbeispiels unter Bezugnahme auf die Zeichnungen näher erläutert. Es zeigen:

Fig. 1 eine schematische Seitenansicht einer erfindungsgemäßen Brennstoffzelle;

Fig. 2 eine Detailansicht eines Ausschnitts IT der Membran-Hohlfasern der Brennstoffzelle gemäß Fig. 1 und

Fig. 3 eine perspektivische Ansicht der Membran-Hohlfasern der Brennstoffzelle gemäß Fig. 1.

Fig. 1 zeigt eine erfindungsgemäß nach Art eines Membranhohlfasermoduls ausgebildete Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzelle 1 mit einem Bündel aus einer Vielzahl von parallel angeordneten, die Einzelzellen der Brennstoffzelle 1 bildenden Membran-Hohlfasern 10. Die Hohlfasern 10 sind an beiden Enden über Abschlußplatten 6, 7 an einem Gehäuse 8 festgelegt. Die Abschlußplatten 6, 7 können z. B. aus einem ausgehärteten Kunststoffharz bestehen, in welches die Hohlfasern 10 endseitig eingegossen sind. Die Hohlfasern 10 sind über einen Einlaßstutzen 2 bzw. über einen Auslaßstutzen 3 entweder mit einem Brennstoff oder einem Oxidationsmittel beaufschlagbar. Das Gehäuse 8 ist in gleicher Weise über einen Ein- 4 bzw. einem Auslaßstutzen 5 entweder mit einem Brennstoff oder einem Oxidationsmittel beaufschlagbar.

Wie aus Fig. 2 ersichtlich, ist innerhalb jeder Membran-Hohlfaser 10 ein elektrischer Leiter 11a angeordnet, der z. B. aus dünnen Folien oder Fäden aus einem leitfähigen Material, z. B. Metallfäden, oder aus einem in die Hohlfasern 10 eingebrachten diffusionsoffenen Füllstoff, z. B. Graphit, gebildet sein kann. Werden die Hohlfasern 10 mit dem Brennstoff, z. B. Wasserstoff oder Methanol, beaufschlagt (Pfeil 12), so bilden die elektrischen Leiter 11a die Anoden der Brennstoffzelle. Im Falle der Verwendung des Brennstoffs Methanol wird das bei der chemischen Reaktion mit Wasser gebildete Kohlendioxid (Gleichung 1) aus den Hohlfasern 10 abgezogen (Pfeil 13). Werden die Hohlfasern 10

mit dem Oxidationsmittel, z. B. Sauerstoff, insbesondere Luftsauerstoff, beaufschlagt (Pfeil 12), so bilden die elektrischen Leiter 11a die Kathoden und wird das bei der chemischen Reaktion gebildete Wasser (Gleichungen 3 und 8) aus den Hohlfasern 10 abgezogen (Pfeil 13). In jedem Fall sind die innerhalb der Hohlfasern 10 angeordneten Leiter 11a unter Bildung einer Elektrode, z. B. der Kathode, der erfindungsgemäßen Brennstoffzelle 1 miteinander verbunden (nicht dargestellt).

Wie aus Fig. 3 entnehmbar, sind auch außerhalb der Membran-Hohlfasern 10 elektrische Leiter 11b vorgesehen, die entsprechend den innerhalb der Hohlfasern 10 angeordneten Leitern 11a ausgebildet sein können und ebenfalls unter Bildung einer Elektrode, z. B. der Anode, der erfindungsgemäßen Brennstoffzelle 1 miteinander verbunden sind. Die Membran-Hohlfasern 10 sind insbesondere sowohl innen- als auch außen mit einem Katalysatormaterial, z. B. mit einer Platinlegierung beschichtet, um Brennstoff und Oxidationsmittel zu adsorbieren. Der Durchmesser d der Membran-Hohlfasern 10 beträgt beispielsweise etwa 50 bis 500 μm .

In der gezeigten Ausführung ist das außerhalb der Hohlfasern 10 geführte Medium, z. B. Sauerstoff, bezüglich des innerhalb geführten Mediums, z. B. Wasserstoff, im Querstrom geführt (Pfeil 14). Alternativ kann das außerhalb der Hohlfasern 10 geführte Medium bezüglich des im Inneren der Hohlfasern 10 geführten Mediums auch im Gleich- oder Gegenstrom geführt sein.

Die erfindungsgemäße Brennstoffzelle 1 weist eine hohe Leistungsdichte und eine insbesondere gegenüber herkömmlichen Brennstoffzellen bessere Oberflächenleistung bei einer kompakten Bauweise mit vermindertem Gewicht auf und ist folglich insbesondere zum Einsatz in Kraftfahrzeugen geeignet.

Patentansprüche

1. Brennstoffzelle mit mehreren, von einer Polymerelektrolytmembran getrennten Reaktionskammern, in denen wechselweise elektrische Leiter unterschiedlicher Polarität angeordnet sind, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Brennstoffzelle (1) von einem Bündel aus Membran-Hohlfasern, insbesondere Kapillar-Hohlfasern, gebildet ist, wobei innerhalb der Membran-Hohlfasern (10) und außerhalb der Membran-Hohlfasern (10) jeweils elektrische Leiter (11a, 11b) gleicher Polarität vorgesehen sind, die jeweils unter Bildung einer Kathode und einer Anode der Brennstoffzelle (1) miteinander verbunden sind.
2. Brennstoffzelle nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die elektrischen Leiter (11a, 11b) von dünnen Folien oder Fäden aus einem leitfähigen Material gebildet sind.
3. Brennstoffzelle nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die elektrischen Leiter (11a, 11b) von in die Membran-Hohlfasern (10) eingebrachten und/oder außerhalb der Membran-Hohlfasern (10) angeordneten Füllstoffen aus einem leitfähigen Material gebildet sind.
4. Brennstoffzelle nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Membran-Hohlfasern (10) zumindest auf der von dem Oxidationsmittel umströmten Seite mit einem adsorptiven Katalysatormaterial beschichtet sind.
5. Brennstoffzelle nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Membran-Hohlfasern (10) beidseitig mit einem adsorptiven Katalysatormaterial beschichtet sind.

6. Brennstoffzelle nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Katalysatormaterial Platin ist.
7. Brennstoffzelle nach einem der Ansprüche 4 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Katalysatormaterial eine Platinlegierung ist. 5
8. Brennstoffzelle nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß wenigstens ein Legierungselement aus der Gruppe Ruthenium, Zinn, Nickel gewählt ist.
9. Brennstoffzelle nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Durchmesser der Membran-Hohlfasern (10) zwischen 10 und 1000 μm beträgt. 10
10. Brennstoffzelle nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Durchmesser der Membran-Hohlfasern (10) zwischen 50 und 500 μm beträgt. 15
11. Brennstoffzelle nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß der Brennstoff innerhalb der Hohlfasern (10) und das Oxidationsmittel außerhalb der Hohlfasern (10) geführt ist. 20
12. Brennstoffzelle nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß der Brennstoff außerhalb der Hohlfasern (10) und das Oxidationsmittel innerhalb der Hohlfasern (10) geführt ist.
13. Brennstoffzelle nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß das außerhalb der Hohlfasern (10) geführte Medium bezüglich des innerhalb geführten Mediums im Gleichstrom geführt ist. 25
14. Brennstoffzelle nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß das außerhalb der Hohlfasern (10) geführte Medium bezüglich des innerhalb geführten Mediums im Gegenstrom geführt ist. 30
15. Brennstoffzelle nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß das außerhalb der Hohlfasern (10) geführte Medium bezüglich des innerhalb geführten Mediums im Querstrom geführt ist. 35

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

40

45

50

55

60

65

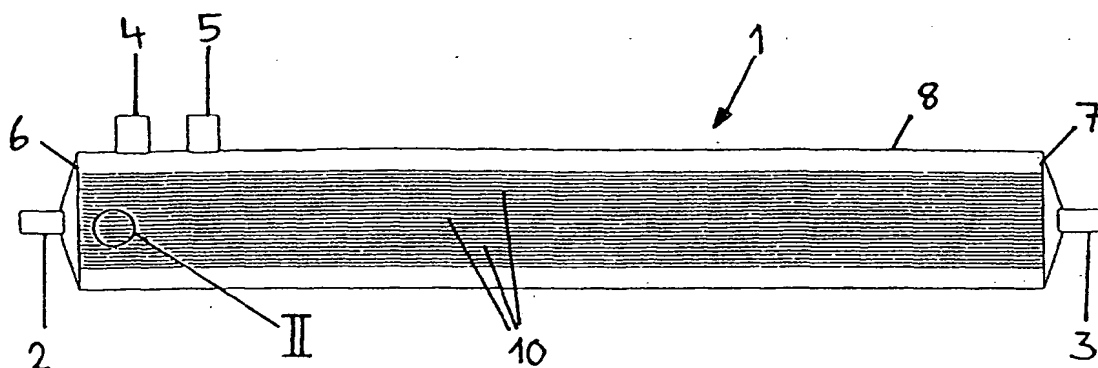


Fig. 1

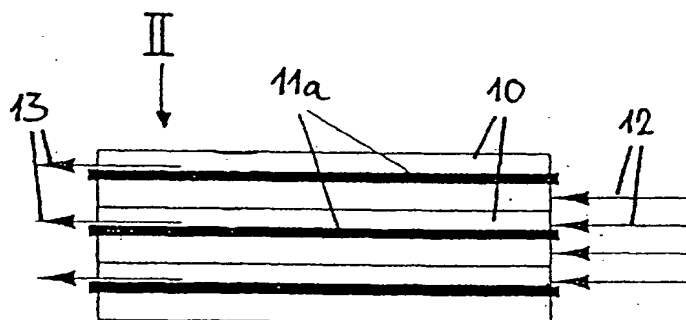


Fig. 2

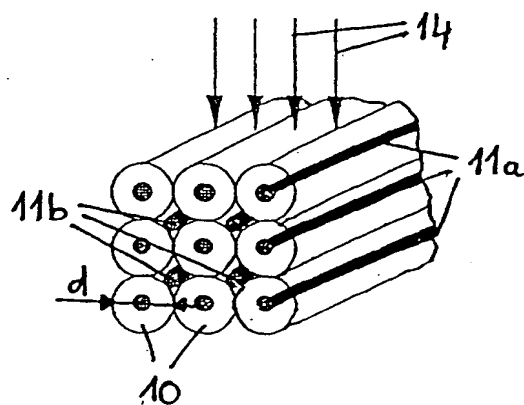


Fig. 3

Best Available Copy